

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 02 MAY 2003

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 17 124.6

Anmeldetag: 17. April 2002 14 JUL 2002

Anmelder/Inhaber: Wacker-Chemie GmbH, München/DE;
Dow Corning Corp., Midland, Mich./US.

Erstanmelder:
Prof. Dr. Norbert A u n e r , Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Organohalogensilanen

IPC: C 07 F, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

A 9251
1000
SD4

BEST AVAILABLE COPY

Prof. Dr. Norbert Auner
Marie-Curie-Str. 11
60439 Frankfurt am Main

5 Anwaltsakte: Dn-2729

Düsseldorf, 17.04.2002

10

Zusammenfassung

- 15 Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Organohalogensilanen, insbesondere Methylchlorsilanen, durch Reaktion von Silicium und Organohalogenen beschrieben. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß man amorphes Silicium mit dem Organohalogen umsetzt. Hierdurch läßt sich das Verfahren katalysatorfrei und/oder bei besonders niedrigen Temperaturen durchführen.
- 20

25

BEST AVAILABLE COPY

Prof. Dr. Norbert Auner
Marie-Curie-Str. 11
60439 Frankfurt am Main

5

Anwaltsakte: Dn-2729

Düsseldorf, 17.04.2002

10 **Verfahren zur Herstellung von Organohalogensilanen**

Die vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Organohalogensilanen, insbesondere Methylchlorsilanen, durch Reaktion von Silicium und Organohalogenen.

Von den Organohalogensilanen besitzen die Methylchlorsilane eine besonders große Bedeutung, da sie Ausgangsprodukte für die Herstellung von Siliconen bilden. Es handelt sich hierbei um eine Gruppe von chlor-haltigen silicium-organischen Verbindungen, wie beispielsweise Trichlormethyldisilan $H_3C-SiCl_3$, Dichlordimethyldisilan $(H_3C)_2SiCl_2$ und Chlortrimethylsilan $(H_3C)_3SiCl$. Die Methylchlorsilane sind farblose, stechend riechende, an der Luft infolge HCl-Abspaltung stark 25 rauchende Flüssigkeiten, die mit Wasser hydrolysiieren und anschließend Kondensationsprodukte bilden.

Methylchlorsilane werden unter Verwendung von Cu als Katalysator bei der Umsetzung von fein gemahlenem Si mit Methylchlorid bei ca. 300 °C in Fließbett-Reaktoren gebildet 30 (Müller-Rochow-Synthese). Hierdurch wird ein Gemisch

BEST AVAILABLE COPY

von Methylchlorsilanen erhalten, das durch fraktionierte Destillation in die einzelnen Bestandteile zerlegt wird. Im Prinzip gleichartig verläuft die Synthese der Chorphenylsilane aus Si und Chlorbenzol in Gegenwart von Cu oder Ag.

5

Organohalogensilane lassen sich daher bei relativ moderaten Temperaturen (um 300 °C) nur mit Hilfe von Katalysatoren herstellen, bei denen es sich beispielsweise um Cu oder Ag handelt. Eine Herstellung ohne Katalysatoren ist nur bei 10 Temperaturen über 1200 °C möglich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Organohalogensilanen zur Verfügung zu stellen, das sich mit einem besonders geringen Aufwand an Materialien und/oder Energie durchführen läßt.

Dieses Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einem Verfahren der angegebenen Art dadurch gelöst, daß man amorphes Silicium mit dem Organohalogen umsetzt.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet den Vorteil, daß die Umsetzung des amorphen Siliciums mit dem Organohalogen bei niedrigeren Temperaturen als beim Stand der Technik abläuft. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß das Verfahren katalysatorfrei durchgeführt werden kann, und zwar bei 25 Temperaturen, die unter den bisher bekannten Reaktionstemperaturen (etwa 1200 °C) liegen. Das Verfahren kann aber auch unter Verwendung eines Katalysators, beispielsweise von Cu oder Ag, durchgeführt werden, wobei die Umsetzung 30 bei Temperaturen < 300 °C durchgeführt werden kann. Der Vorteil gegenüber der bekannten Müller-Rochow-Synthese

BEST AVAILABLE COPY

besteht somit in der Einsparung von Katalysatormaterial und/oder der Einsparung von Energie.

- Die vorstehend aufgeführten Vorteile des erfindungsgemäßen
5 Verfahrens beruhen auf der Verwendung von amorphem Silicium.

Als amorph werden Festkörper bezeichnet, deren molekulare Bausteine nicht in Kristallgittern, sondern regellos angeordnet sind. Amorphes Silicium (a-Si) lässt sich wesentlich kostengünstiger herstellen als kristallines Silicium und stellt daher ein Material dar, nach dem ein großer Bedarf besteht. Das bisher auf herkömmliche Weise gewonnene amorphe Silicium ist, wie Untersuchungen gezeigt haben, mehr oder weniger verunreinigt, da es „oberflächenbelegt“ ist, beispielsweise mit Cl, Silylchlorid oder O₂ oder HO belegt ist. Dieses Material fällt als braunes Pulver an. Es ist für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet.

- 20 Im Gegensatz dazu wurde über ein neues Verfahren amorphes Silicium mit hoher Reinheit hergestellt, das eine schwarze Farbe besitzt. Dieses amorphe Silicium ist nicht „oberflächenbelegt“ und zeichnet sich durch ein besonders hohes Reaktionsvermögen aus. Setzt man nunmehr dieses schwarze
25 amorphe (unbelegte) Silicium mit dem Organochalogen um, lassen sich auf diese Weise Organohalogensilane bei besonders niedrigen Temperaturen und/oder katalysatorfrei herstellen, da sich das schwarze amorphe Silicium durch eine besonders hohe Reaktivität auszeichnet.

30

BEST AVAILABLE COPY

- Das erfindungsgemäß eingesetzte schwarze amorphe (unbelegte) Silicium wird beispielsweise durch Reaktion eines Halosilanes (Halogensilanes) mit einem Metall in einem Lösungsmittel hergestellt, wobei als Lösungsmittel ein apolares (unpolares) Lösungsmittel eingesetzt wird. Mit dem hier verwendeten Begriff „Lösungsmittel“ ist ein Mittel gemeint, das in der Lage ist, eine Dispersion des Metalles im „Lösungsmittel“ herzustellen, d.h. dieser Begriff soll auch bloße Dispersionsmittel umfassen. Ein „apolares oder unpolares“ Lösungsmittel weist keine polare Gruppen oder funktionelle Gruppen auf, deren charakteristische Elektronenverteilungen den Molekülen ein beträchtliches elektrisches Dipolmoment erteilen, so daß solche Gruppen die Affinität zu anderen polaren chemischen Verbindungen bedingen.
- Durch den Einsatz eines apolaren Lösungsmittels im vorstehend angegebenen Reduktionsverfahren wird reines amorphes Silicium erhalten, das eine schwarze Farbe besitzt. Bei den bisherigen Darstellungsverfahren hat man immer mit polaren Lösungsmitteln gearbeitet, die zwangsläufig zu einer Oberflächenbelegung des gewonnenen Siliciums geführt haben, das als „amorph“ bezeichnet wurde, jedoch in Wirklichkeit aufgrund der vorhandenen Oberflächenbelegung kein reines amorphes Silicium ist.
- Vorzugsweise finden organische, nicht koordinierende Lösungsmittel, wie Xylol, Toluol, Verwendung.
- Als Metall wird vorzugsweise ein Metall der Gruppe I oder II des Periodensystems verwendet. Natrium wird bevorzugt,

BEST AVAILABLE COPY

wobei allerdings auch mit Magnesium gute Ergebnisse erzielt wurden.

Als Halosilan oder Halogensilan findet vorzugsweise ein Silan von Br, Cl, J oder F oder ein Organosilan von Br, Cl, J oder F Verwendung. Besonders bevorzugt wird als Halosilan ein Siliciumtetrahalogenid eingesetzt, wobei speziell Siliciumtetrachlorid ($SiCl_4$) oder Siliciumtetrafluorid (SiF_4) Verwendung finden.

10

Das Metall wird vorzugsweise im Lösungsmittel aufgeschmolzen, um eine Dispersion des Metalls im Lösungsmittel herzustellen. Ein derartiges Aufschmelzen ist nicht unbedingt erforderlich, vielmehr können auch Metallstäube, Metallpulver etc. eingesetzt werden. Wesentlich ist, daß das Metall in einem Zustand mit aktiver Oberfläche für die Reaktion zur Verfügung steht.

Wenn das Metall im Lösungsmittel aufgeschmolzen werden soll, findet vorzugsweise ein apolares Lösungsmittel Verwendung, dessen Siedepunkt höher ist als der Schmelzpunkt des verwendeten Metalls, und es wird mit einer Reaktionstemperatur über der Schmelztemperatur des Metalls (Natrium = 96 °C) und unter dem Siedepunkt des eingesetzten apolaren Lösungsmittel gearbeitet. Es kann auch bei erhöhten Drücken gearbeitet werden.

Zweckmäßigerweise wird das Verfahren unter Rückflußbedingungen für das Lösungsmittel durchgeführt.

30

BEST AVAILABLE COPY

Bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren zur Herstellung des schwarzen amorphen Siliciums fällt das unbelegte amorphe Silicium im Gemisch mit einem Metallhalogenid an. Bereits dieses Gemisch besitzt in bezug auf das amorphe Silicium eine sehr hohe Reaktivität, so daß es für die Umsetzung mit dem Organohalogen eingesetzt werden kann. Das amorphe Silicium kann aber auch über ein Trennverfahren aus dem Gemisch isoliert werden, wobei hierzu beliebige physikalische oder chemische Trennverfahren eingesetzt werden können. So können beispielsweise physikalische Trennverfahren, wie Aufschmelzen, Abpressen, Zentrifugieren, Sedimentationsverfahren, Flotationsverfahren etc., eingesetzt werden. Als chemisches Verfahren kann ein Auswaschen des amorphen Siliciums mit einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, welches das Metallhalogenid löst, aber nicht irreversibel mit dem Silicium reagiert, durchgeführt werden. Beispielsweise wird mit flüssigem Ammoniak ein mit Ammoniak belegtes Silicium gewonnen, wobei durch Abpumpen des Ammoniaks das gewünschte reine amorphe Silicium schwarzer Farbe dargestellt werden kann.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Organohalogensilanen kann man analog zur Müller-Rochow-Synthese das schwarze amorphe Silicium als feines, insbesondere staubfeines, Siliciumpulver einsetzen und die Umsetzung im Fließbett durchführen.

Wie bereits erwähnt, läuft das erfindungsgemäße Verfahren bei erhöhten Temperaturen ab, die jedoch aufgrund der hohen Reaktivität des amorphen Siliciums geringer sind als beim Stand der Technik. Diese erhöhten Temperaturen können in

BEST AVAILABLE COPY

11

üblicher Weise durch Erhitzen erzielt werden. Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht jedoch vor, daß man die Umsetzung des amorphen Siliciums mit dem Organohalogen mit Mikrowellenenergie bewirkt. Dabei kann die Umsetzung mit oder ohne Katalysator durchgeführt werden.

Bei einer besonders bevorzugten Variante setzt man das amorphe Silicium in Verbindung mit einer mikrowellenenergieabsorbierenden und thermische Energie auf Silicium übertragenden Substanz ein. Diese Substanz kann gleichzeitig als Katalysator/Promotor wirken. Eine solche Substanz ist beispielsweise Kupfer.

Damit die Umsetzung kontinuierlich abläuft, wird vorzugsweise nicht-gepulste Mikrowellenenergie eingesetzt. Zur Erzeugung der gewünschten Mikrowellenenergie kann auf bekannte Mikrowellenöfen zurückgegriffen werden.

20

25

30

BEST AVAILABLE COPY

Prof. Dr. Norbert Auner
Marie-Curie-Str. 11
60439 Frankfurt am Main

5. Anwaltsakte: Dn-2729

Düsseldorf, 17.04.2002

Patentansprüche

- 10 1. Verfahren zur Herstellung von Organohalogensilanen, insbesondere Methylchlorsilanen, durch Reaktion von Silicium und Organohalogenen, dadurch gekennzeichnet, daß man schwarzes amorphes Silicium mit dem Organohalogen umsetzt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man schwarzes amorphes Silicium mit dem Organohalogen umsetzt.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung katalysatorfrei durchführt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung unter Verwendung eines Katalysators durchführt.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen < 300 °C durchführt.
- 30 6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man im Gemisch mit einem Me-

BEST AVAILABLE COPY

tallhalogenid vorliegendes schwarzes amorphes Silicium mit dem Organohalogen umsetzt.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man feines, insbesondere staubfeines, Siliciumpulver einsetzt.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung im Fließbett durchführt.
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Reduktion eines Halogensilanes mit einem Metall in einem apolaren Lösungsmittel hergestelltes schwarzes amorphes Silicium umsetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Reduktion als Metall ein Metall der Gruppe I oder II des Periodensystems verwendet.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogensilan ein Silan von Br, Cl, J oder F oder ein Organosilan von Br, Cl, J oder F verwendet wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogensilan ein Siliciumtetrahalogenid eingesetzt wird.

BEST AVAILABLE COPY

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9-12, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall im Lösungsmittel aufgeschmolzen wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9-13, dadurch gekennzeichnet, daß als Metall Natrium verwendet wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9-14, dadurch gekennzeichnet, daß es unter Rückflußbedingungen für das Lösungsmittel durchgeführt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 9-15, dadurch gekennzeichnet, daß das im Gemisch mit einem Metallhalogenid anfallende amorphe Silicium über ein Trennverfahren isoliert wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 9-16, dadurch gekennzeichnet, daß ein apolares Lösungsmittel verwendet wird, dessen Siedepunkt höher ist als der Schmelzpunkt des verwendeten Metalles (bei Normaldruck).
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 9-17, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall in einem Zustand mit aktivierter Oberfläche verwendet wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 9-18, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall als Pulver, Staub oder Dispersion, insbesondere bei Raumtemperatur, eingesetzt wird.

BEST AVAILABLE COPY

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 9-19, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogensilan Hexafluorosilikate eingesetzt werden.
- 5 21. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung des amorphen Siliciums mit dem Organohalogen mit Mikrowellenenergie bewirkt.
- 10 22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß man das amorphe Silicium in Verbindung mit einer Mikrowellenenergie absorbierenden und thermische Energie auf Silicium Übertragenden Substanz einsetzt.
- 15 23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß nicht-gepulste Mikrowellenenergie eingesetzt wird.

20

25

30

BEST AVAILABLE COPY